

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

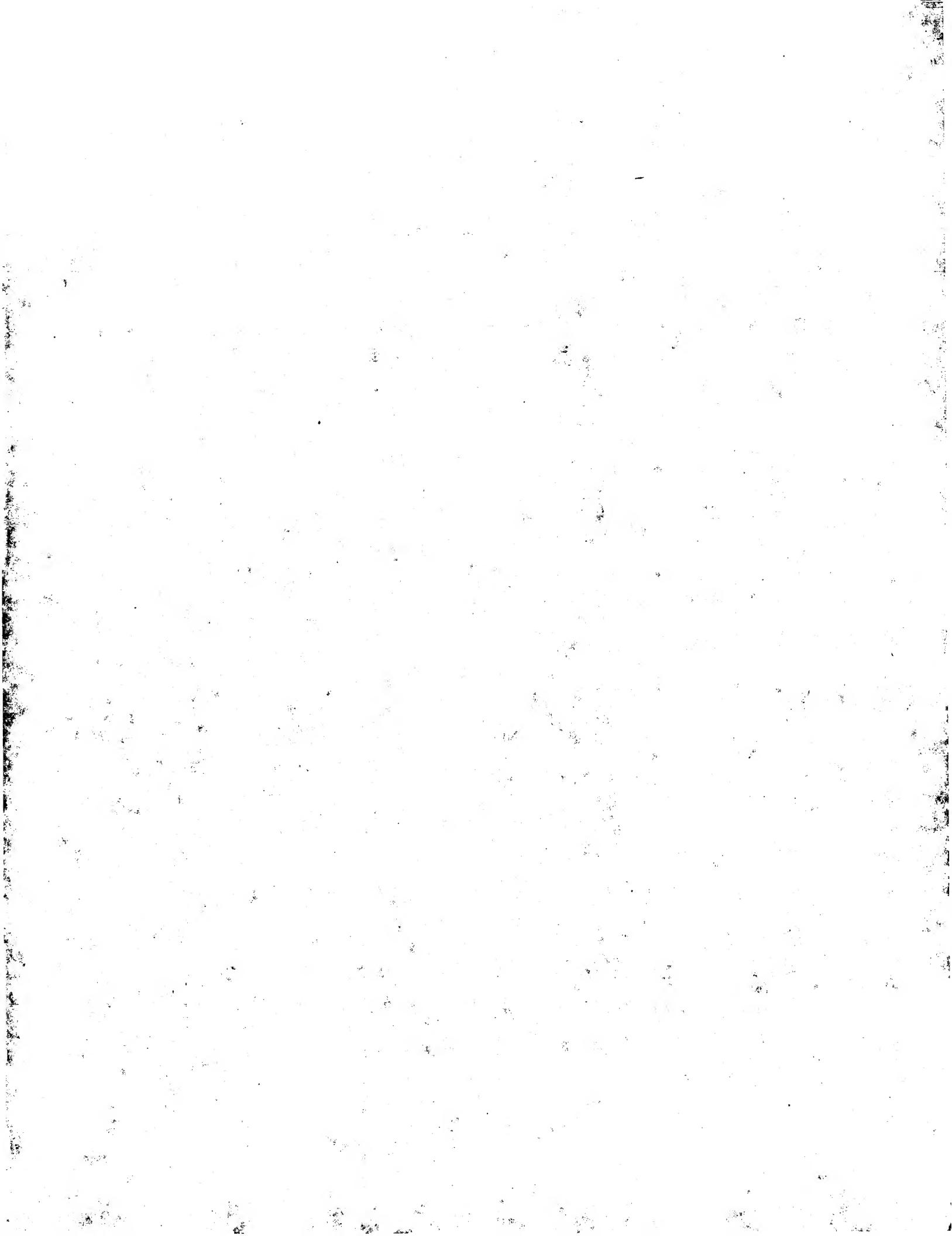
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075471
(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.CI. H01M 14/00
H01L 31/04

(21)Application number : 2000-252660 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 23.08.2000 (72)Inventor : NAKAMURA YOSHISADA

(54) PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PHOTOCELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photovoltaic conversion element with a photovoltaic conversion efficiency heightened by preventing an inverse current not related to light irradiation, especially, a photovoltaic conversion element with flexible substrate, and to provide a photocell using above photovoltaic conversion element.

SOLUTION: A photocell, using the photovoltaic conversion element comprising a conductive layer, a sensitized layer including semiconductor intensified by pigment, an electric charge transfer layer, an opposite pole, and a layer interposed between the sensitized layer and the conductive layer composed of a semiconductor of which, the electric potential of the lower end of conduction band is lower than that of the semiconductor constituting the sensitized layer; and the photovoltaic element with a polymer film substrate; is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

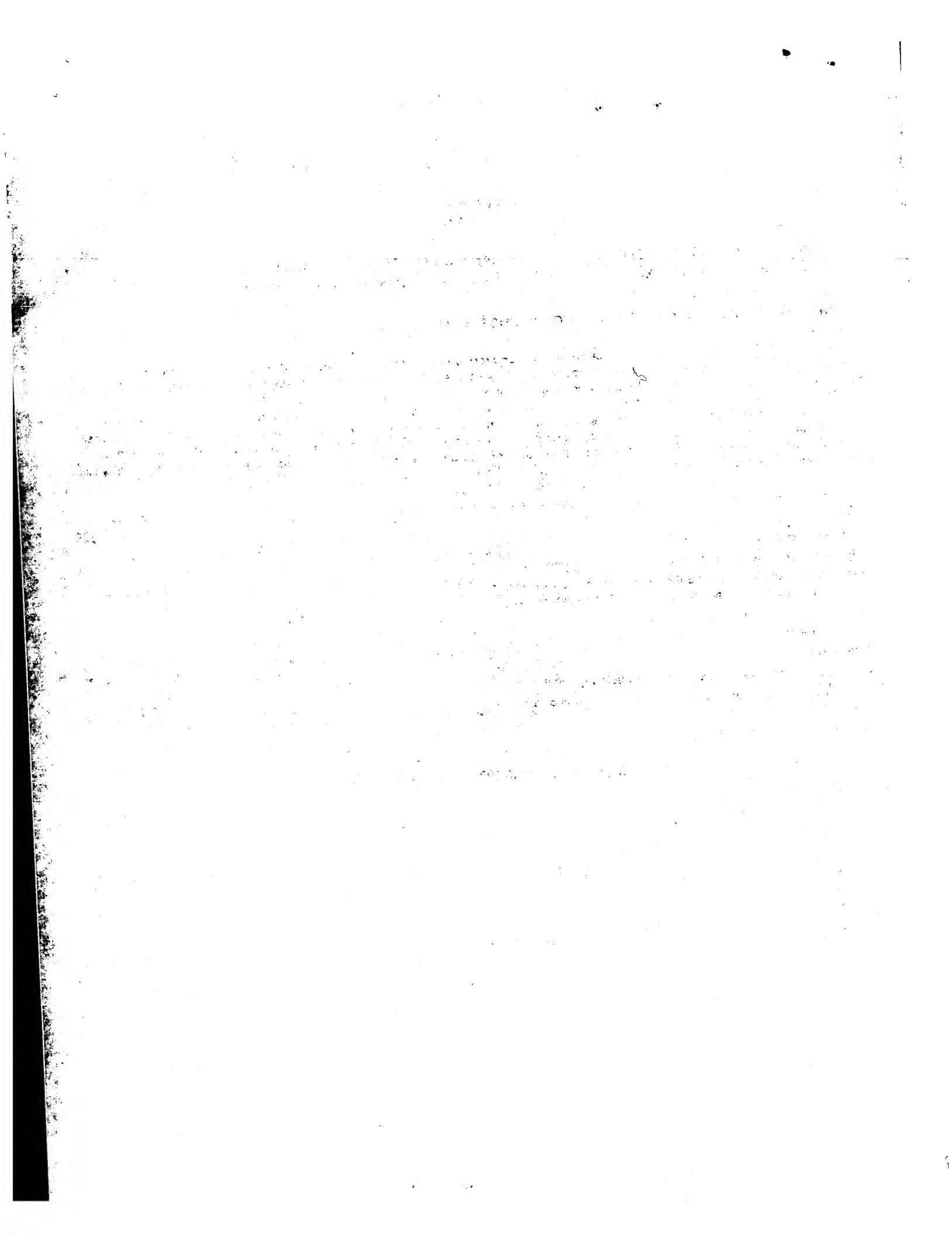
[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号
特開2002-75471
(P2002-75471A)

(2)

(21) 出願番号	特2000-252650(P2000-252650)	(71) 出願人	000005201
(22) 出願日	平成12年8月23日(2000.8.23)	(72) 発明者	富士写真フィルム株式会社 神奈川県横浜市中区210番地
F1	代理人	100105647	(外4名) F1 F2 F3 F4

(51) InCL'	H01N 14/00	類別記号	P 5F 0 5 1
H01L 31/04	H01L 31/04		Z 5H 0 3 2

(43) 公開日	平成14年3月15日(2002.3.15)	審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L. (全 23 頁)	
(21) 出願番号	特2000-252650(P2000-252650)	(71) 出願人	000005201
(22) 出願日	平成12年8月23日(2000.8.23)	(72) 発明者	中村 善真 神奈川県横浜市中区210番地
F1	代理人	100105647	富士写真 フィルム株式会社内 F1 F2 F3 F4
F1	代理人	5R511 A14	(外4名) F1 F2 F3 F4

(54) [発明の名称] 光電変換素子および光電池

(55) [要約]

【課題】光の照射とは関係ない逆電流を防止することにより、光電変換効率を高めた光電変換素子、およびこのような光電変換素子を用いた光電池。

【解決手段】導電層、色素により塗布した光電変換素子、およびこのような光電変換素子を用いた光電池。

【背景技術】太陽電池は、単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム鋼等の化合物物太陽光電池が実用化もしくは主な研究開発の対象となっている。しかし、普及させる上で製造コスト、原材料費、エネルギー消費量が長い等の問題点がある。

一方、大面积化や低価格化を指向した有機材料を用いた太陽電池もこれまでにも多く開発されているが、発電効率が低く、耐久性も悪いという問題があつた。こうした状況の中で、Nature (第353巻、第737~740頁、1991年) および米国特許492772号等に、色素によつて塗布された半導体微粒子を用いた光電変換素子および太陽電池、ならびにこれを作成するための材料および製造技術が開示された。提案された電池は、ルテニウム錯体によって分光増感された二段化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。こ

の方式の第一の利点は二段化チタン等の安価な氧化物半導体を高純度で精製することなく用いることができることである。第二の利点は、安価な光電変換素子を提供できる点である。第三の利点は、光の吸収がブロードなため、可視光線のほぼ全波長部域の光を効率よく変換できることである。しかし、取り出し電圧が十分に得られないという問題があつた。これは、電極から電荷輸送材料へ、光の照射とは関係なく逆電流が流れることに起因しており、この逆電流を十分に防止する手段はなかつた。

(2)

【特許請求の範囲】
【請求項1】 导電層、色素により塗布した半導体を含む感光層、電荷輸送層、および対極を有する光電変換素子において、感光層と導電層との間に、感光層を構成する半導体により、その伝導帶下端電位がより單なる半導体からなる層を有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 感光層を構成する半導体が酸化チタンであり、かつ伝導帶下端電位がより单なる半導体が酸化シリコナウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブまたは酸化亜鉛であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項3】 感光層を構成する半導体が、酸化亜鉛、酸化錫および酸化タンクステンから選択される少なくとも1種もあり、かつ伝導帶下端電位がより单なる半導体が、酸化ジルコニアウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブ、酸化ニオブ、酸化亜鉛または酸化チタンであることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項4】 電荷輸送層が感光層またはホーリー導電材料を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項5】 対極または対極が基板を有し、該基板が高分子フィルム、金属箔、金属板、裏面に金属層を設けた高分子フィルム、または裏面に金属層を設けたガラス板である半導体板であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載された光電変換素子を用いることを特徴とする光電池。

【発明の詳細な説明】
【0001】 【発明の属する技術分野】 本発明は色素で増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子およびこれを利用した光電池に関する。

【0002】 【從来の技術】 太陽電池は、単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム鋼等の化合物物太陽光電池が実用化もしくは主な研究開発の対象となっている。しかし、普及させる上で製造コスト、原材料費、エネルギー消費量が長い等の問題点がある。

一方、大面积化や低価格化を指向した有機材料を用いた太陽電池もこれまでにも多く開発されているが、発電効率が低く、耐久性も悪いという問題があつた。こうした状況の中で、Nature (第353巻、第737~740頁、1991年) および米国特許492772号等に、色素によつて塗布された半導体微粒子を用いた光電池、ならびにこれを作成するための材料および製造技術が開示された。

【0003】 本発明は、ルテニウム錯体によって分光増感された二段化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。こ

の方式の目的は、光の照射に關わらず流れる逆電流を防止することにより、光電変換効率を高めた光電変換素子を提供することにある。本発明の他の目的は、このような光電変換素子をフレキシブルな基板を用いて提供することにある。本発明のさらなる目的は、光電変換率が高められたフレキシブルな光電池を提供することにある。

【課題を解決しようとする課題】 本発明の目的は、光の照射に關わらず流れる逆電流を防止することによる光電変換効率を高めた光電変換素子を提供することにある。本発明の他の目的は、このような光電変換素子をフレキシブルな基板を用いて提供することにある。本発明のさらなる目的は、光電変換率が高められたフレキシブルな光電池を提供することにある。

【解決手段】 本発明によれば、下記構成の光電変換素子および光電池が提供され、本発明の上記目的が達成される。

1. 導電層、色系により塗布した半導体を含む感光層、電荷輸送層、および対極を有する光電変換素子において、感光層を構成する半導体からなる半導体よりも導電層下端電位がより单なる半導体が酸化ジルコニアウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブ、酸化ニオブ、酸化亜鉛または酸化チタンである半導体からなる半導体がより单なる半導体が酸化シリコナウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブまたは酸化亜鉛であることを特徴とする光電変換素子。

2. 感光層を構成する半導体が酸化ジルコニアウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブまたは酸化亜鉛であることを特徴とする上記1に記載の光電変換素子。

3. 感光層を構成する半導体が、酸化亜鉛、酸化錫および酸化タンクステンから選択される少なくとも1種であり、かつ伝導帶下端電位がより单なる半導体が、酸化ジルコニアウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブ、酸化ニオブ、酸化亜鉛または酸化チタンであることを特徴とする上記1に記載の光電変換素子。

4. 電荷輸送層が感光層またはホーリー導電材料を含有することを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の光電変換素子。

5. 対極または対極が基板を有し、該基板が高分子フィルム、金属箔、金属板、裏面に金属層を設けた高分子フィルム、または裏面に金属層を設けたガラス板であることを特徴とする上記1～4のいずれかに記載の光電変換素子。

6. 上記1～5のいずれかに記載された光電変換素子を用いることを特徴とする光電池。

【0005】 【発明の実施の形態】
【1) 光電変換素子】 本発明の光電変換素子は、好ましくは図1に示される様

(3)

3 跪断面図のように、導電層10、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30、耐候導電層40の順に積層し、感光層20を色系22によって増感された半導体微粒子21と当該半導体微粒子21の側の空隙に浸透した電荷輸送材料23とから構成する（すなわち、色系によって増感された半導体微粒子を用いて増感した電子回路）が挙げられる。導電層の厚さは0.02~10μm程度が好ましい。

[0011] 导電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好みの表面抵抗の範囲は50Ω/ロット以下であり、さらには好ましくは20Ω/ロット以下である。

[0012] 导電性支持体から光を照射する場合には、導電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。¹⁰ は、導電性支持体は実質的に透明であることは、可接～遮蔽外観域（400～120nm）の光の大部分が透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であるのが好ましい。80%以上より好ましい。特に、感光層が感度を有する波長域の透過率が高いことが好ましい。

[0013] 透明導電性支持体としては、ガラスまたはプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布または蒸着等により形成したもののが好ましい。透明導電層として好みのものは、フッ素化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブ、酸化鉄もしくは酸化チタンであり、より好ましくはチタン酸ストロンチウム、酸化ニオブ、酸化亜鉛である。

[0008] 下塗り層は、例えばElectrochim. Acta 40, 643-656(1995)に記載されているスプレーバイロリッシュの他、スパッタ法等により塗装することができる。¹¹ 下塗り層の好みの膜厚は5~1000μm以下であり、10~50μmが好ましい。

[0009] この下塗り層の半導体の効果は、電荷輸送材料の種類によってその効果の大きさが異なる。すなわち、電荷輸送材料が先述の混式電解質（いわゆる電解液）の場合に比べ、溶融型電解質の方が効果が大きい、さらにはホール輸送材料、特に1価の銀を含むP型半導体の場合その効果が顕著である。これは、前述した電極から電荷輸送材料への逆電子移動が多いものほど効果が大きいためと考えられる。また、この効果は、支持体の電子が半導体微粒子21の伝導帯に逃され、さらにに拡散により導電層10に到達する。このとき色系22等の分子は酸化体などとなっている。光電池においては、導電層10中の電子が外部回路で仕事をしてから太陽電池と呼ばぶる。

[0006] 図1に示す本発明の光電気変換装置においては、半導体微粒子21を含む感光層20に入射した光は色系22等を助起し、励起された色系22等中の高エネルギーの電子が半導体微粒子21の伝導帯に逃され、さらにに拡散により導電層10に到達する。このとき色系22等の分子は酸化体などとなる。光電池においては、導電層10中の電子が外部回路で仕事をしてから太陽電池と呼ばぶる。

[0007] (A) 下塗り層

本発明は、下塗り層に、すなわち、感光層（半導体微粒子層）との間に位置する層に、色系層

感光層の伝導層下端部位置より半導体微粒子層位置に

向い、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していくよ

うに以下各図について説明する。

[0007] (B) 下塗り層

本発明によると、半導体微粒子層が増感する場合に、

電荷輸送材料とが接する場合には、効果が顕著であ

る。これは、支持体の歪形に基づき、感光半導体微粒子層でミクロな破壊が起こることにより電極と電荷輸送材料とが接する場合には、効果が顕著である。

さらに、本発明の下塗り層の効果

は、電極の導電性物質が酸化物やカーボン等の

のを含む

ことにより、金属性ある場合の方が効果が顕著であ

った。

[0010] (B) 导電性支持体

導電性支持体は、(1) 导電層の單層、または

電極および基板の2層からなる。(1) の場合は、導電層として強度や密封性が十分に保たれるような材料が使用され、例えば、金属材料（白金、金、銀、錫、亜鉛、アルミニウム等またはこれらを含む合金）を用いることである。

(2) の場合は、

導電層

と電極

の間に位置する

導電性支持体

が接する。

この導電性支持体

は、電極

と導電層

との間に位置する

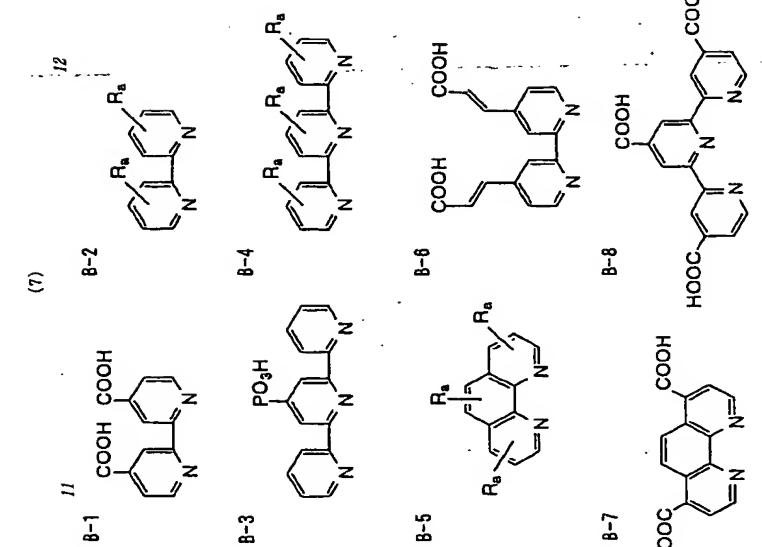
導電性支持体

が接する。

この導電性支持体

は、電極

と導電層



B-7 B-8

8-9 [0038] (上記式中、R_a)は、水素原子または置換基を有する。固歴として、たとえば、ハログン原子、炭素原子数1~12の置換または無置換のアルキル基、炭素原子数7~12の置換または無置換のアルキル基、炭素原子数6~12の置換または無置換のアリール基、前記の酸性基 (これらの酸性基は塩を形成していてもよい) ④
 B-10 [0039] 右機関部色系の好ましい具體例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。
 B-11 [0040] [化2]

卷之三

730号、特開平1-214731号、特開平11-238905号、特開2000-26487号、欧州特許892411号、同911841号および同91192号の各明細書に記載の色葉である。好みいメン色彩の具体例下に示す。

[10043] (b) メチル色系
本発明に使用する色系の好ましい
色系、メロシアニン色系、スク
リュミテレン色系の例は、特開平11
−67285号、特開平11
−9775号、特開平
11−9775号、特開平

65

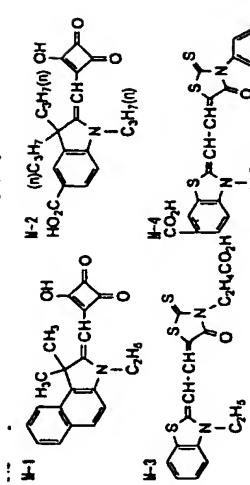
[0044]

६

16

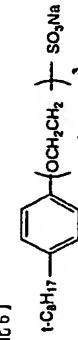
(10)

8



* 4級攻としているアドロニムヨーシード、デラから複数の場合は同じくモニウムヨージド等が挙げられる。これらが複数の場合は今まで用いてないし、右欄添付に溶解して用いてよい。

【下記の例のようなスルホン酸樹脂が挙げられる。】
（1）固体中のキャリアー移動がかかる
（2）荷物材料として、電子輸送材料や正孔（ホール）
（3）電荷移動（チャージトランジスタ）



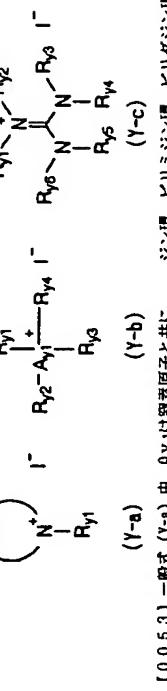
溶媒電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から好ましい。溶媒電解質とは、基團によれば水状であるか、または低極性の電解質であり、例えば95/18456号、特開平-25543号、電気化学、昭65特許11

写、北月（1957年）中に記載されているビリニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアリウム塩等の既知の電解質を挙げることができる。100℃以下、特に富留付近において液状となる浴槽塩が好ましい。

【0048】未着色の色素は、吸着後還元に洗浄により除去するのが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのが好ましい。色素を貯留した後アミン類や4級塩を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-*tert*-ブチルピリジン等があげられ、好ましくビリジン、ボリニルピリジン等が挙げられる。

【0049】
写、北月（1957年）

Б. 1. Б. 2.

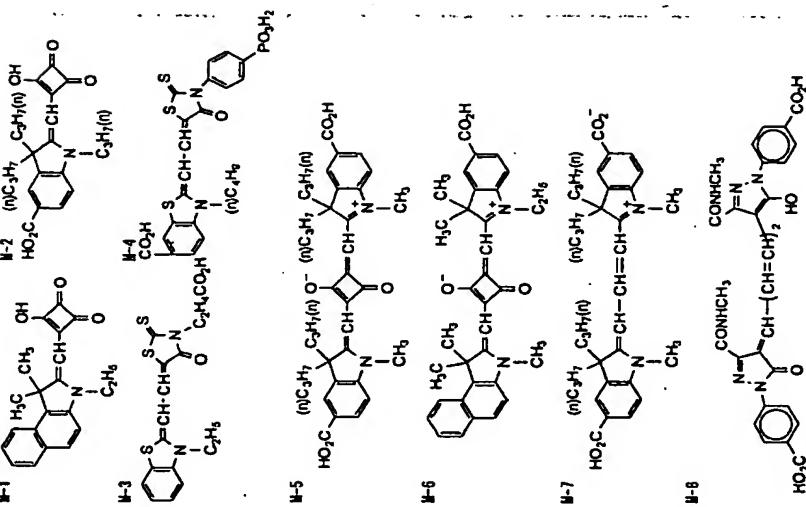


11

2

10

۸۱



[10046] 色素の全吸収量は、多孔質半導体電極板（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、ジメチルソルボキシド、アミド類 (*N,N*-ジメチルホルムアミド)、*N,N*-ジメチルアセタミド等)、*N*-メチルピロリドン、*N,N*-ジメチルアセタミド等)、*N*-メチルピロリドン、1,3-ジメチルimidazolin-2-one、3-メチルオキサソリジノン、エスカル類 (酢酸エチル、酢酸ブチル等)、*N*-メチルエチル類 (炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸ブチル等)、ケトン類 (アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサン等)、炭化水素 (ヘキサン、石油エーテル、ペンゼン、トルエン等) やこれらの混合溶媒が擧げられる。

(11)

19

ルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、クロロヘキシル基、オクタデシル基、または置換又は無置換のアルケニル基(好ましくは炭素数2～24、直鎖か、分岐状あるいは例えはビニル基、アリル基等)を有し、より好ましくは炭素数2～18のアルキル基又は炭素数2～18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2～6のアルキル基である。

[0056]また、一般式(Y-a)、(Y-b) Xは(Y-c)により表される化合物は、Y1-X-N(Y1)-Y6を介して多量成してもよく、一般式(Y-c)中のR1-Y1-R2-Y2のうち2つ以上が互いに連結してY1を含む非芳香族環を形成してもよい。

[0057]一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)中のR1及びR2-Y1-R2-Y2は置換基を有してもよく、好ましい置換基の例としては、ハログン原子(F、Cl、Br、I等)、シアン基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等)、アリロキシ基(フェノキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基(エトキシカルボニルオキシ基等)、アンソ基(アセトキシ基、プロピオニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基(メチル基、

エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベニル基等)、アリール基(フェニル基、トルイル基等)、複素環基(ビリジル基、イミダゾリル基、フラン基等)、アルケニル基(ビニル基、1-ブチニル基等)、シリル基、シリカキシ基等が挙げられる。

[0058]一般式(Y-a)、(Y-b) Xは(Y-c)により表される化合物は、Y1-X-N(Y1)-Y6を介して多量体を形成してもよい。

[0059]これらの溶融塩は、单独で使用しても、2種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶融塩と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハログен化物イオン(Cl⁻、Br⁻等)、SCN⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃OP(SO₂)₂N⁻、CH₃SO₃⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃COO⁻、Ph₂B⁻、(CF₃SO₂)₂C⁻等が好ましい例として挙げられ、SCN⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃COO⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻又はBF₄⁻であるのがより好ましい。また、LiIなど他のヨウ素塩やCF₃COONa、LiSON、NaSENなどのアルカリ金属塩を添加することもできる。アルカリ金属塩の添加量は、0.02～2質量%程度であるのが好ましく、0.1～1質量%がさらによい。

[0060]本発明で好ましく用いられる溶融塩の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるわけではない。

[0061]

[化8]

(11)

20

エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベニル基等)、アリール基(フェニル基、トルイル基等)、複素環基(ビリジル基、イミダゾリル基、フラン基等)、アルケニル基(ビニル基、1-ブチニル基等)、シリル基、シリカキシ基等が挙げられる。

[0056]また、一般式(Y-a)、(Y-b) Xは(Y-c)により表される化合物は、Y1-X-N(Y1)-Y6を介して多量体を形成してもよい。

[0059]これらの溶融塩は、单独で使用しても、2種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶融塩と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハログен化物イオン(Cl⁻、Br⁻等)、SCN⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃OP(SO₂)₂N⁻、CH₃SO₃⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃COO⁻、Ph₂B⁻、(CF₃SO₂)₂C⁻等が好ましい例として挙げられ、SCN⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃COO⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻又はBF₄⁻であるのがより好ましい。また、LiIなど他のヨウ素塩やCF₃COONa、LiSON、NaSENなどのアルカリ金属塩を添加することもできる。アルカリ金属塩の添加量は、0.02～2質量%程度であるのが好ましく、0.1～1質量%がさらによい。

[0060]本発明で好ましく用いられる溶融塩の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるわけではない。

[0061]

[化8]

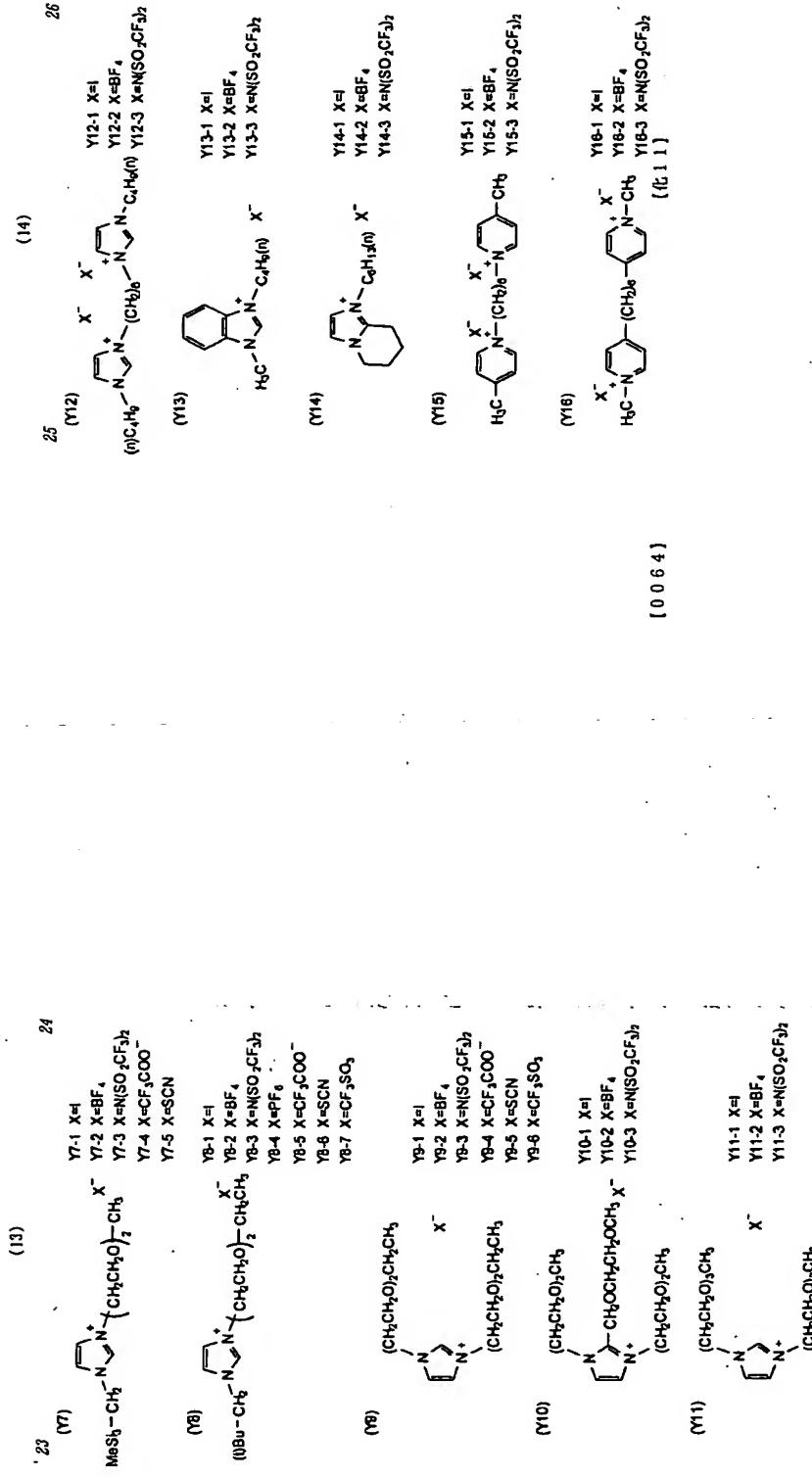
(12)

21

Y1-X-EI
Y1-2 X=BF₄⁻
Y1-3 X=NSO₂CF₃
Y1-4 X=PF₆
Y2-1 X=I
Y2-2 X=BF₄⁻
Y2-3 X=NSO₂CF₃
Y2-4 X=CF₃SO₃
Y2-5 X=SCN
Y2-6 X=CF₃SO₃
Y3-1 X=I
Y3-2 X=BF₄⁻
Y3-3 X=NSO₂CF₃
Y4-1 X=I
Y4-2 X=BF₄⁻
Y4-3 X=NSO₂CF₃
Y5-1 X=I
Y5-2 X=BF₄⁻
Y5-3 X=NSO₂CF₃
Y6-1 X=I
Y6-2 X=BF₄⁻
Y6-3 X=NSO₂CF₃
Y6-4 X=Br
Y6-5 X=CF₃COO⁻
Y6-6 X=SCN
Y6-7 X=CF₃SO₃

(化9)

[0062]



<p>(15) <chem>C#CCH3</chem></p> <p>(Y17) <chem>[CH3CH2C(=O)-N+-CH2CH3]n</chem></p> <p>(Y18) <chem>[CH3CH2C(=O)-N+-CH2CH2O]2CH3</chem></p> <p>(Y19) <chem>[CH3CH2C(=O)]2CH3</chem></p> <p>(Y20) <chem>[CH3CH2C(=O)-N+-CH2CH2O-C6H5]n</chem></p> <p>(Y21) <chem>[CH3C(=O)-N+-CH2CH3]n</chem></p> <p>(Y22) <chem>[CH3C(=O)-N+-CH2CH3]n</chem></p> <p>(0 0 6 5) [It 1/2]</p>	<p>27 Y17-1 X=I Y17-2 X=BF₄ Y17-3 X=N(SO₂CF₃)₂ Y17-4 X=PF₆</p> <p>28 X- Y18-1 X=I Y18-2 X=BF₄ Y18-3 X=N(SO₂CF₃)₂</p> <p>Y19-1 X=I Y19-2 X=BF₄ Y19-3 X=N(SO₂CF₃)₂ Y19-4 X=CF₃COO⁻ Y19-5 X=SCN Y19-6 X=CF₃SO₃</p> <p>Y20-1 X=I Y20-2 X=BF₄ Y20-3 X=N(SO₂CF₃)₂</p> <p>Y21-1 X=I Y21-2 X=BF₄ Y21-3 X=N(SO₂CF₃)₂</p> <p>Y22-1 X=I Y22-2 X=BF₄ Y22-3 X=N(SO₂CF₃)₂</p> <p>[It 1/2]</p>	<p>(15) <chem>C#CCH3</chem></p> <p>(Y17) <chem>[CH3CH2C(=O)-N+-CH2CH3]n</chem></p> <p>(Y18) <chem>[CH3CH2C(=O)-N+-CH2CH2O]2CH3</chem></p> <p>(Y19) <chem>[CH3CH2C(=O)]2CH3</chem></p> <p>(Y20) <chem>[CH3CH2C(=O)-N+-CH2CH2O-C6H5]n</chem></p> <p>(Y21) <chem>[CH3C(=O)-N+-CH2CH3]n</chem></p> <p>(Y22) <chem>[CH3C(=O)-N+-CH2CH3]n</chem></p> <p>(0 0 6 5) [It 1/2]</p>	<p>29 (Y23) <chem>C6H5(n)</chem></p> <p>(Y24) <chem>[CH3CH2O]2CH3</chem></p> <p>(Y25) <chem>H3C(CH2CH2O)2CH3</chem></p> <p>(Y26) <chem>[CH3CH2O]2CH3</chem></p> <p>(Y27) <chem>[CH3CH2O]2CH3</chem></p> <p>(0 0 6 6) [It 1/3]</p>	<p>30 Y23-1 X=I Y23-2 X=BF₄ Y23-3 X=N(SO₂CF₃)₂</p> <p>X- Y24-1 X=I Y24-2 X=BF₄ Y24-3 X=N(SO₂CF₃)₂</p> <p>Y25-1 X=I Y25-2 X=BF₄ Y25-3 X=N(SO₂CF₃)₂</p> <p>X- Y26-1 X=I Y26-2 X=N(SO₂CF₃)₂ Y26-3 X=BF₄ Y26-4 X=PF₆</p> <p>Y27-1 X=I Y27-2 X=N(SO₂CF₃)₂ Y27-3 X=BF₄ Y27-4 X=CF₃COO⁻ Y27-5 X=SCN Y27-6 X=CF₃SO₃</p> <p>Y28-1 X=I Y28-2 X=BF₄ Y28-3 X=N(SO₂CF₃)₂</p>
--	--	--	---	--

～5質量%であるのが好ましい。

(0 0 6 7) 上記溶融電解質は常温で溶融状態であるのが好ましく、溶媒を用いない方が好ましい。後述する溶媒を添加しても構わないが、溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上あるのが好ましく、90質量%以上あるのが特に好ましい。また、塩のうち、50質量%以上がヨウ素塩であることが好ましい。

(0 0 6 8) 上記電解質組成物にはヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して1~20質量%であるのが好ましく、0.5 u

(2) 電解液
電荷輸送率に電解液を用いる場合、電解液は電解質、および添加物から構成されることが好ましい。本発明の電解質はIとヨウ化物の組み合わせ(ヨウ化物としてはLi I、Na I、K I、Cs I、Ca Iなど)としてはテトラアルキルアンモニウムの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルカチオンヨウ化物、ヨーダイド、ビリジニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーグイドなど4級アモニウム化合物のヨウ素塩な

(21)

39 ランピング装置間に発生した電気を電流圧測定装置（ワースレーSM7400型）にて測定した。開放電圧（Voc）を表すに記載した。さらに、光電変換素子を送光した状態で両端にして測定した、逆電流が1mA/cm²流れれる際の電圧（Vd）を表1に記載した。また、表1にあるかっこ内の数値は、UPS測定から求めたオランダナルム*

表1		色素樹脂	感光性半導体	下塗り層半導体	開放電圧 (Voc, mV)	逆電流 (1mA/cm ²)
比較例1	半導体樹脂	感化ガラフ(4.5eV)	感化ガラフ(4.5eV)	感化ガラフ(4.5eV)	625	573
向上1	電極A	感化ガラフ(4.5eV)	感化ガラフ(4.5eV)	感化ガラフ(4.5eV)	628	594
向上2	電極B	感化ガラフ(4.5eV)	感化ガラフ(4.5eV)	感化ガラフ(4.5eV)	633	594
実施例1	電極C	感化ガラフ(4.5eV)	感化ガラフ(4.5eV)	感化ガラフ(4.5eV)	498	675
実施例2	電極D	感化ガラフ(4.5eV)	感化ガラフ(4.5eV)	感化ガラフ(4.5eV)	544	598

*よりびらん吸収から求めたハンドギャップより算出した。
ただし、下塗り半導体層上の感光性半導体の値は、下塗り半導体が無い場合に求めたものと同じであるとしている。

【0100】表1に示される結果から以下のことことが明らかである。下塗り層を設けない比較例1の場合および感化チタン半導体改質子層の伝導帯下端電圧が4.5eV、下塗り層の感化チタン半導体のそれも4.5eVと同じである。
比較例2場合、開放電圧、逆電流がどちらも小ささい。一方、感化チタン半導体改質子層の伝導帯下端電圧が4.5eV、下塗り層の感化ニオブ半導体のそれが2.0eVである実施例1の場合、開放電圧（Voc）、逆電流が1mA/cm²よりも大きくなっている。感光層の半導体が感化酸鉄粉も、実施例2は、比較例3に比べて有利である。

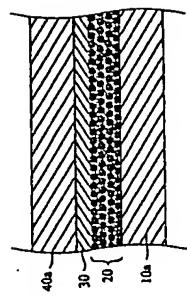
【0101】実施例3～4、比較例4～6 各々実施例1～2、比較例1～3のガラス電極の替わりに、透明導電PTFEフィルム（東洋メタライシング株）製、メタクリリックT-R60、600μm、約1.0μm厚み）を使用し、またおが極としては同フィルムにPtを蒸着したものと用いて、これら実施例と同様の試験を行ったところ、同様の傾向が得られた。また、電極B、CおよびDは、電極AおよびDに比較し、完成度を曲げたときの性能劣化が小さかった。

【0102】【発明の効果】本発明の光電変換素子は、光の照射とは関係ない逆電流が防止されており、光電変換効率が高い。また、フレキシブルな基板を用いた場合、変形に対する堅牢性を有するフレキシブルな基板を用いた本発明の光電変換素子を適用した光電池は光電変換効率が高く、変形に対する堅牢性に優るので、曲面形状部へ設置する太陽電池やペーパー状光電池などに好適に用いられる。

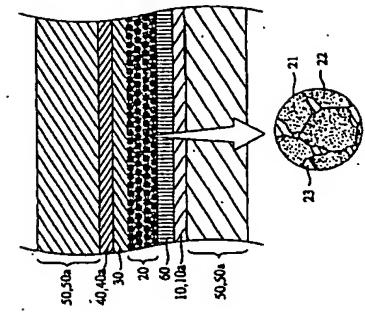
【図面の簡単な説明】
【図1】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す概観部分面図である。
【図2】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す概観部分面図である。

(22)

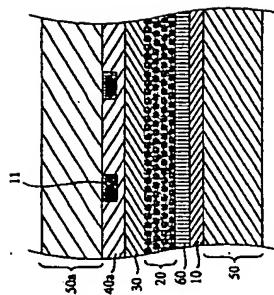
【図1】



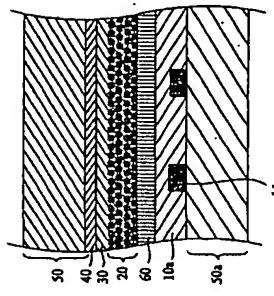
【図2】



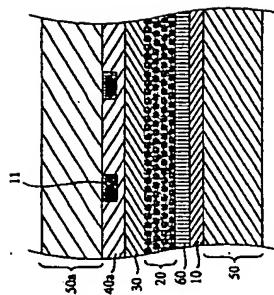
【図3】



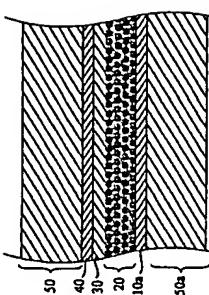
【図4】



【図5】



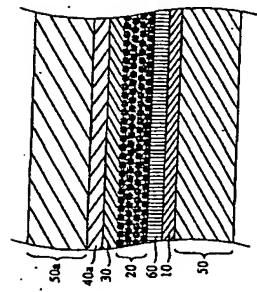
【図6】



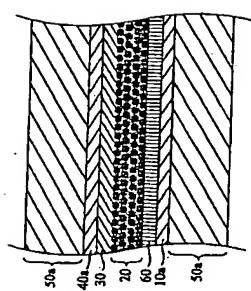
【図7】

(23)

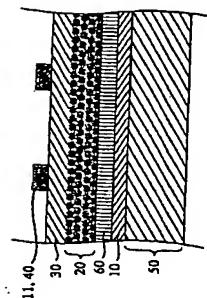
[図7]



[図8]



[図9]



[図10]

